

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

POUR OBTENIR

le Titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION " PHARMACIE "

PAR

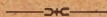
LASCÈVE René-Marie

Pharmacien,

Lauréat de la Faculté,

Chargé de Travaux pratiques.

Né le 21 Novembre 1913, à Ligny-en-Barrois.



ÉTUDE

sur quelques cétones α -chlorées

Soutenue le 13 Juin 1938, devant la Commission d'Examen

Président MM. PASTUREAU.

Juges } KAYSER.
RICHARD.



NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1938

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

POUR OBTENIR

le Titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION " PHARMACIE "

PAR

LASCÈVE René-Marie

Pharmacien,

Lauréat de la Faculté,

Chargé de Travaux pratiques.

Né le 21 Novembre 1913, à Ligny-en-Barrois.

—♦—

ÉTUDE

sur quelques cétones α -chlorées

Soutenue le 13 Juin 1938, devant la Commission d'Examen

Président MM. PASTUREAU.

Juges } KAYSER.
RICHARD.

—♦—

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1938

PERSONNEL ENSEIGNANT

Doyen:M. PASTUREAU, O , I , .**Assesseur:**M. LASSEUR, , I , .**Professeurs:**

MM. DOURIS, I  ,  , 	Toxicologie.
PASTUREAU, O  , I  , 	Pharmacie chimique.
SEYOT,  ,  , I  ,  , 	Histoire naturelle.
LASSEUR,  , I  , 	Microbiologie.
N... ..	Matière médicale.
N... ..	Chimie.
N... ..	Pharmacie galénique.

Chargés de cours magistraux:

M. MEUNIER	Pharmacie galénique.
Mlle FRANÇOIS.	Matière médicale.
M. KAYSER.	Chimie

Maître de conférences:

M. MARCHAL.	Sciences naturelles
---------------------	---------------------

Chargés de cours:

M. KAYSER	Chimie minérale.
MM. VERNIER, I 	Zoologie.
CORDEBARD,  , I 	Analyse chimique.
DONZELOT, 	Physique.
MARCHAL.	Hydrologie.
RICHARD	Chimie organique.

Chefs de travaux:

MM. VERNIER, I 	Microbiologie et Parasitologie.
CORDEBARD,  , I 	Chimie et Analyse chimique.
STEIMETZ, 	Micrographie.
DONZELOT,  (chargé de trav.)	Physique.
RICHARD (chargé de travaux).	Pharmacie.
LASCÈVE (chargé de travaux)..	Chimie biologique et Toxicologie

Secrétariat:

M. TRIBOLET, I 	Secrétaire.
--	-------------

Doyens honoraires:

M. BRUNTZ, C  ,  , I  , O  ,  ,  , Recteur de l'Université de Nancy	
M. SEYOT,  ,  , I  ,  ,  , Professeur d'Histoire naturelle.	

Professeurs honoraires:

MM. GRÉLOT,  , I  , 	
BRUNTZ, C  ,  , I  , O  ,  , 	

Agrégé libre:

M. GIRARDET,  , I 	Chimie et Toxicologie.
--	------------------------



La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.

A MES PARENTS

*Témoignage de ma reconnaissance
et de ma profonde affection.*

A MON FRERE.

MEIS ET AMICIS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

En respectueux hommage:

A mon Président de thèse,

MONSIEUR LE PROFESSEUR PASTUREAU

Doyen de la Faculté de Pharmacie.

A mes Juges,

MONSIEUR LE PROFESSEUR KAYSER

Chargé de Cours magistral.

MONSIEUR GEORGES RICHARD

Chargé du Cours de Chimie organique

qui m'est à la fois un maître et un ami.

AVANT-PROPOS

Mon entrée, en 1935, au Laboratoire des Travaux Pratiques de Pharmacie, comme préparateur, me valut le plaisir de retrouver un ami, Monsieur RICHARD, qui dirigeait ces travaux et terminait alors sa thèse de Doctorat ès-sciences physiques.

Les trois années de labeur en commun, que je passai avec un maître tel que Monsieur RICHARD, restent pour moi le plus beau souvenir de ma vie d'étudiant. Celui-ci sut guider mes premiers essais avec patience, et me fit profiter, avec beaucoup de désintéressement, de ses initiatives et de ses découvertes. Aussi est-ce bien à lui que je dois de présenter aujourd'hui ce travail. Au moment de le quitter, je tiens à dire à mon maître et ami ma vive reconnaissance, et à l'assurer de mon affectueuse sympathie.

Monsieur le Doyen PASTUREAU fut toujours pour moi d'une grande bienveillance. Il le prouve aujourd'hui encore, par l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de cette thèse. Je tiens à l'en remercier très respectueusement et à lui dire également toute ma gratitude, pour la confiance qu'il me témoigna lorsqu'en novembre 1936, il me chargea des travaux pratiques de chimie biologique et toxicologie.

Monsieur le Professeur DOURIS voulut bien, lui aussi, agréer ma nomination à ce poste; je l'en remercie

très respectueusement, ainsi que de l'accueil si cordial qu'il me réserva toujours.

Dès son arrivée à la Faculté, Monsieur le Professeur KAYSER, en me permettant de poursuivre mes recherches dans son laboratoire, voulut bien m'honorer de son amitié et me fit ainsi bénéficier de ses vastes connaissances scientifiques, médicales et pharmaceutiques.

Les directives précieuses qu'il m'apporta, dans l'exécution des travaux pratiques de chimie biologique, me permirent de mener à bien une tâche difficile, dont le succès ne revient qu'à lui seul.

Sa compétence en chimie organique me valut de trouver en lui un conseiller sûr et désintéressé, dont la conscience et l'honnêteté scientifiques furent pour moi un exemple. Je veux le remercier ici de tout ce qu'il fit à mon égard, et lui dire mon respectueux et profond attachement. Le travail à ses côtés ne fut pas le moindre charme de mes années d'études.

Je ne voudrais pas omettre de remercier aussi mes Maîtres de la Faculté, qui tous, professeurs et chefs de travaux, ont contribué à ma formation professionnelle. Qu'ils trouvent ici l'hommage reconnaissant dû à leur enseignement précis et à leurs conseils autorisés.

Que soient remerciés, enfin, mes camarades du laboratoire de chimie, mes amis et collaborateurs des autres laboratoires, pour leur aimable compagnie et les services qu'ils m'ont rendus, pendant mon séjour à la Faculté.

ÉTUDE SUR QUELQUES CÉTONES α -CHLORÉES

Les cétones α -chlorées n'ayant fait jusqu'ici que l'objet de recherches peu nombreuses, il nous a paru intéressant d'apporter une contribution à ce chapitre de la chimie organique, auquel G. RICHARD s'était attaché, dans sa thèse de Doctorat ès-sciences physiques (1).

Nous avons préparé deux cétones chlorées nouvelles: le chloro-2-phényl-1-propanal (α -chloro-propionophénone):



et le chloro-2-phényl-1-butanal (α -chloro-butyrophénone):



Puis, nous avons déterminé quelques propriétés chimiques de ces cétones, nous avons fait agir sur elles la potasse sèche pulvérisée, le gaz ammoniac, le benzène en présence de chlorure d'aluminium, le cyanure de potassium et enfin la potasse en solution hydroalcoolique.

(1) RICHARD G. — Thèse Doctorat ès-sciences physiques, Nancy, 1936.

Pour l'exposé de notre travail, nous envisagerons dans une première partie, intitulée partie théorique, les idées directrices de notre thèse, les moyens mis en œuvre pour réaliser les différentes réactions effectuées et l'interprétation que l'on peut donner de celles-ci.

Dans une deuxième partie, intitulée partie expérimentale, nous indiquerons les modes opératoires suivis, les constantes des composés isolés, ainsi que les résultats de leurs analyses.

Nous adopterons donc le plan suivant:

PARTIE THEORIQUE

- 1° Préparation des cétones α -chlorées.
- 2° Action des différents réactifs: potasse sèche et pulvérisée, gaz ammoniac, benzène en présence de chlorure d'aluminium, cyanure de potassium, potasse en solution hydroalcoolique.
- 3° Comparaison des résultats avec ceux obtenus par G. RICHARD ou par nous-mêmes, dans le cas de:
la chloro-1-phényl-1-propanone:
$$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHCl} - \text{CO} - \text{CH}_3$$
, et
la chloro-1-phényl-1-butanone-2:
$$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHCl} - \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_5$$
.

PARTIE EXPERIMENTALE

- 1° *Chloro-2-phényl-1-propanal*:
 - a) Préparation.
 - b) Action de la potasse sèche et pulvérisée.

- c) Action du gaz ammoniac.
- d) Action du benzène en présence de chlorure d'aluminium.
- e) Action du cyanure de potassium.
- f) Action de la potasse en solution hydroalcoolique.

2° *Chloro-2-phényl-1-butanal*:

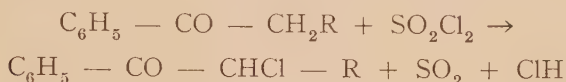
- a) Préparation.
- b) Action de la potasse sèche et pulvérisée.
- c) Action du gaz ammoniac.
- d) Action du benzène en présence de chlorure d'aluminium.
- e) Action du cyanure de potassium.
- f) Action de la potasse en solution hydroalcoolique.

3° *Tableau des corps nouveaux et de leurs constantes.*

PARTIE THÉORIQUE

1° Préparation des cétones α -chlorées

Les deux cétones chlorées étudiées ont été préparées par action du chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 , sur les cétones non halogénées correspondantes: l'éthyl-phényl-cétone, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_5$ et la propyl-phényl-cétone $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{C}_3\text{H}_7$, suivant la réaction:



Cette méthode de préparation, indiquée pour la première fois par HENRY (2), mise au point et généralisée par G. RICHARD (3), donne en cétone α -halogénée d'excellents rendements, qui peuvent atteindre 80 %, si l'on a soin de mettre un léger excès de chlorure de sulfuryle: 1,2 molécule de chlorure de sulfuryle pour 1 molécule de cétone initiale. La réaction est exothermique et nous avons pu craindre de former une cétone dichlorée. Pourtant, si l'on opère sans chauffer, quelque soit l'excès de chlorure de sulfuryle ajouté, il n'y a pas à craindre la formation de cétone α - α -dihalogénée, car la substitution du second atome d'hydrogène voisin du carbonyle, par un second atome de chlore,

(2) HENRY. — *Chem. Zentralblatt*, 1900, 1, 1.123.

(3) RICHARD G. — Thèse Doctorat ès-sciences physiques, Nancy, 1936, p. 11.

nécessite l'action prolongée d'une élévation de température.

Nous nous sommes d'ailleurs rendus compte de ce fait lors de la préparation de la dichloro-1-1-phényl-1-propanone, $C_6H_5 - CCl_2 - CO - CH_3$, que nous avons faite, dans le but de poursuivre l'étude des cétones α - α -dichlorées.

Préparation de la dichloro-1-1-phényl-1-propanone



Nous avons fait agir sur la phényl-1-propanone un grand excès de chlorure de sulfuryle (4 molécules de chlorure de sulfuryle pour 1 de cétone). La substitution du premier atome d'hydrogène se fait rapidement et avec dégagement de chaleur; mais, par contre, pour obtenir la substitution du second atome d'hydrogène par un second atome de chlore, il nous a fallu porter le mélange réactionnel à la température du bain-marie bouillant pendant trois heures.

Au début de nos essais, nous faisons agir un moins grand excès de chlorure de sulfuryle (2,5 molécules seulement pour 1 de cétone), mais le produit obtenu était, non pas la cétone dihalogénée, mais un composé passant à point fixe, qui était l'azéotropique constitué par une molécule de cétone monochlorée et une molécule de cétone dichlorée.

Sur la dichloro-1-1-phényl-1-propanone, nous avons fait réagir tout d'abord, le carbonate de sodium en solution aqueuse, qui nous a conduit à une bonne méthode de synthèse des α -dicétones, et le benzène en

présence de chlorure d'aluminium, qui nous a fourni la triphényl-1-1-1-propanone (4).

Nous n'avons pu poursuivre plus avant l'étude de ces cétones α - α -dihalogénées, car les essais d'action d'autres réactifs que nous avons tentés (cyanure de potassium, phénol sodé...), nous ont conduits à des produits pratiquement impossibles à isoler.

2° Action des différents réactifs

a) Action de la potasse sèche et pulvérisée

La cétone chlorée $C_6H_5 - CO - CHCl - R$ (R étant CH_3 ou C_2H_5), en solution dans l'oxyde d'éthyle, est additionnée lentement et en ayant soin d'agiter, d'un excès de potasse pulvérisée. La réaction se fait sans grande élévation de température et, après repos, le produit se sépare en deux phases:

1) *une phase liquide*, qui, après évaporation de l'éther, laisse un résidu peu important;

2) *une phase solide*, constituée par le sel de potassium de l'acide:

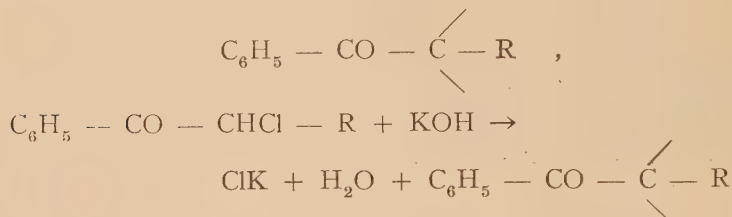


dont la formation pouvait être prévue, et peut s'interpréter en invoquant l'un ou l'autre des mécanismes suivants:

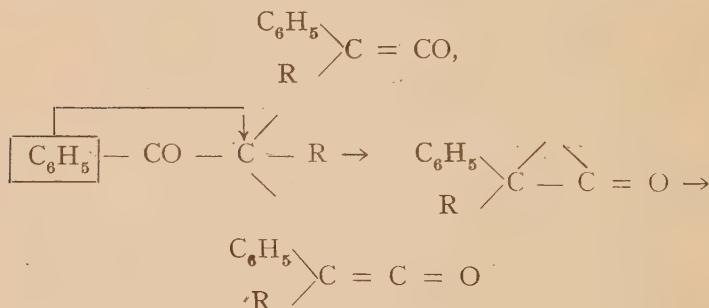
1° On peut admettre que l'action de la potasse se borne à un arrachement d'une molécule d'hydracide à

(4) RICHARD G. — *Bull. Soc. Chim. France*, (5), 1936, 3, 2190.

la forme cétonique $C_6H_5 - CO - CHCl - R$, il y aurait passage par une forme intermédiaire instable:



celle-ci, subissant une transposition analogue à celle qui suit la déshydratation méthylénique des alcools ou des α -glycols (5), conduit à la forme activée du cétène:



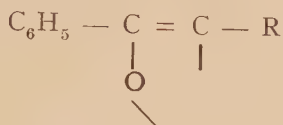
Or les cétènes fixent les alcalis, conduisant au sel de potassium d'acides organiques et dans le cas présent à:



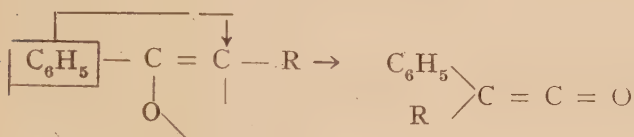
2° On peut aussi admettre que l'arrachement de la molécule d'hydracide se fait aux dépens de l'énol $C_6H_5 - C(OH) = CCl - R$.

(5) TIFFENEAU M. — *Bull. Soc. Chim. France*, (4), 1931, 49, 1.692.

Le mécanisme est peu différent du précédent, on passe d'abord par la forme instable:



qui, se transposant suivant un mode identique à celui qui suit la rupture des époxydes, conduit au même cé-
tène que dans le cas précédent:



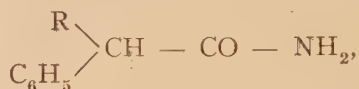
Les acides obtenus ont été identifiés par leur point d'ébullition ou leur point de fusion, par un dosage acidimétrique et par un dosage du métal de leur sel d'argent.

b) Action du gaz ammoniac

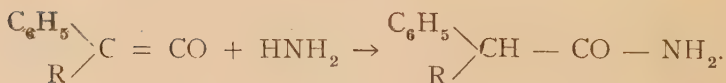
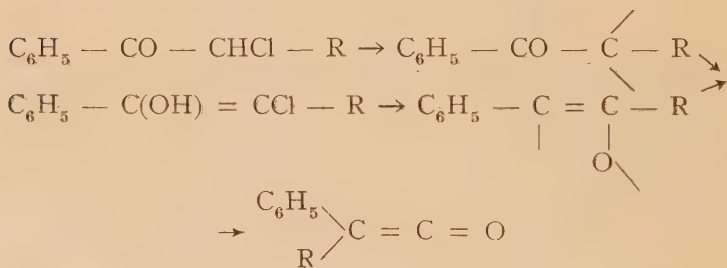
On fait barboter un courant très lent de gaz ammoniac, soigneusement desséché, dans une solution, dans l'oxyde d'éthyle anhydre, de la cétone $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CHCl} - \text{R}$. Au bout d'un certain temps, on voit apparaître un léger précipité constitué par du chlorure d'ammonium et la solution étherée prend une teinte jaune qui ne tarde pas à devenir brune.

Lorsque le gaz ammoniac n'est plus absorbé, on arrête et on laisse en repos pendant 12 heures. Au bout

de ce temps, on filtre et la liqueur étherée est évaporée. Le résidu est constitué par l'amide



dont la formation s'explique par l'intervention d'un mécanisme analogue à l'un ou l'autre de ceux que nous venons d'invoquer dans l'action de la potasse sèche et pulvérisée: arrachement d'une molécule d'hydracide, soit à la forme cétonique, soit à la forme énolique, passage par une forme instable se transposant en un cétène, qui, fixant les éléments d'une molécule de gaz ammoniac, conduit à l'amide obtenue:



Toutes les amides obtenues sont solides et ont été identifiées par leur point du fusion, une combustion et un dosage d'azote.

En suivant un mode opératoire analogue au précédent, nous avons également fait agir le gaz ammoniac sur la chloro - 1 - phényl - 1 - propanone, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHCl} - \text{CO} - \text{CH}_3$, réaction qui n'avait

pas été tentée par G. RICHARD. La réaction s'est, dans ce cas, montrée normale, se bornant au remplacement de l'atome d'halogène par le groupement NH_2 . Elle conduit à l'amino-1-phényl-1-propanone:

$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CO} - \text{CH}_3$,
que nous avons isolée sous forme de chlorhydrate, dont le point de fusion a été déterminé.

**c) Action du benzène
en présence de chlorure d'aluminium.**

Dans la cétone $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CHCl} - \text{R}$, additionnée d'un grand excès de benzène sec, on projette du chlorure d'aluminium anhydre et finement pulvérisé: à froid, il ne se produit aucune réaction et aucun dégagement gazeux, quelque soit la quantité de chlorure d'aluminium ajoutée.

Le mélange, cétone chlorée en solution benzénique et chlorure d'aluminium, a alors été porté au bain-marie bouillant, pendant 6 heures. Au bout de ce temps, le produit de la réaction est jeté sur de la glace pilée, puis additionné d'acide chlorhydrique à 10 %, pour dissoudre l'alumine formée.

La solution benzénique, décantée et distillée, abandonne un résidu constitué par 90 % de cétone chlorée initiale n'ayant pas réagi, et par une faible quantité de la cétone:



L'identification des différentes cétones ainsi obtenues, a été faite par préparation des oximes et des se-

mi-carbazones correspondantes et détermination du point de fusion de ces composés, déjà connus.

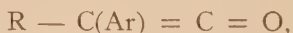
La réaction de FRIEDEL et CRAFTS, appliquée aux cétones $C_6H_5 - CO - CHCl - R$, est donc une réaction normale, mais elle se fait avec de mauvais rendements. Cependant le mécanisme de la réaction pourrait ne pas se borner à un remplacement pur et simple de l'halogène par un radical phényle. En effet, G. RICHARD (6) a montré que, dans le cas général des cétones, $Ar - CO - CHCl - R$, le produit obtenu dans la réaction de FRIEDEL et CRAFTS est, non pas:



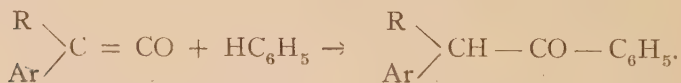
mais bien:



dérivant de la cétone initiale par arrachement d'une molécule d'hydracide, soit à sa forme cétonique, soit à sa forme énolique, conduisant au cétène:



qui fixerait finalement les éléments d'une molécule de benzène:



Ce mécanisme a d'ailleurs été invoqué pour la première fois par A. KIRRMANN (7), dans l'action des aldéhydes α -bromés sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium.

Dans le cas des cétones $C_6H_5 - CO - CHCl - R$, que nous avons préparées, il nous est impossible de

(6) RICHARD G. — *Bull. Soc. Chim. France*, (5), 1938, 5, 286.

(7) KIRRMANN A. — *Ann. Chim.*, (10), 1929, II, 223.

déterminer lequel des deux mécanismes a été mis en œuvre dans la réaction de FRIEDEL et CRAFTS, étant donné que tous deux conduisent au même résultat, du fait que dans le cas présent $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$.

Cependant les rendements très médiocres obtenus dans cette réaction et son analogie avec celle étudiée par G. RICHARD, font plutôt penser au cétène, bien que les aptitudes migratrices de C_6H_5 et de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ soient différentes.

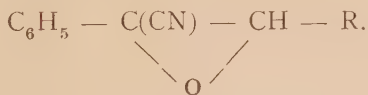
d) Action du cyanure de potassium

La cétone $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CHCl} - \text{R}$, en solution dans l'oxyde d'éthyle, est additionnée d'une solution hydroalcoolique (alcool à 20° environ) contenant un assez gros excès de cyanure de potassium. Le tout, introduit dans un flacon, est agité pendant 12 heures à la machine.

Au bout de ce temps, la couche éthérée est décantée, et la couche aqueuse est extraite par de l'oxyde d'éthyle, que l'on joint à la liqueur, constituée, non par la cétone cyanée:

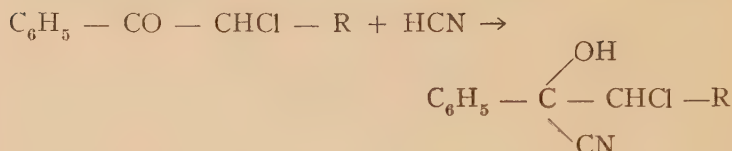


mais par le composé:

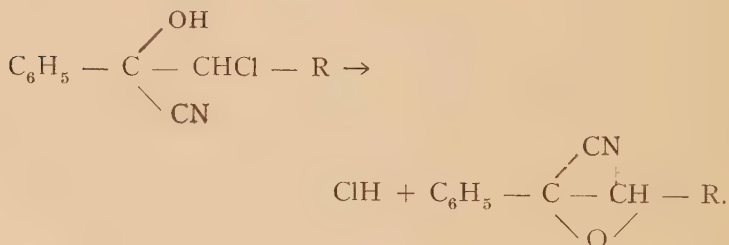


L'interprétation de cette réaction anormale est facile: l'acide cyanhydrique mis en liberté, soit par hydrolyse du cyanure de potassium ou décomposition de ce dernier par l'acidité de la cétone chlorée, se fixerait,

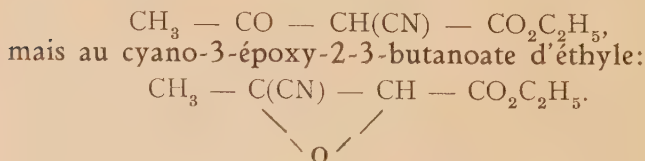
suivant la réaction classique et l'on obtiendrait une cyanhydrine:



Cette cyanhydrine, qui est d'ailleurs une chlorhydrine de glycol, ne tarderait pas à perdre, dans le milieu alcalin que constitue le cyanure de potassium, une molécule d'acide chlorhydrique, et on serait ainsi conduit au composé obtenu:



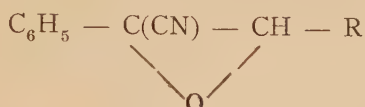
Ce mécanisme a été indiqué, pour la première fois, par G. FAVREL et Ch. PRÉVOST (8), qui expliquèrent ainsi, que le cyanure de potassium, agissant sur l'acétyl - acétate d'éthyle α - chloré $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CHCl} - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, conduisait, non pas à l'éther acétylcyanacétique:



(8) FAVREL G. et PRÉVOST Ch. — *Bull. Soc. Chim. France*, (4), 1931, 49, 243.

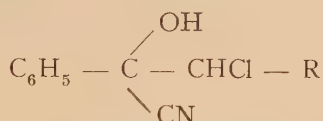
Ce même mécanisme a été par la suite invoqué par A. SOMMIÈRE (9), dans sa thèse sur l' α -chloro-dibenzylcétone et plus récemment par G. RICHARD (1), dans son étude sur les cétones α -chlorées.

La formule admise de l'époxyde cyané:



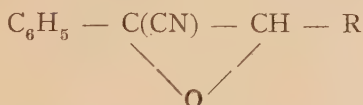
est en accord avec ce fait, que l'action d'un courant d'acide chlorhydrique sec, barbotant dans une solution benzénique de ce composé, régénère la cétone chlorée initiale $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CHCl} - \text{R}$, et produit un dégagement d'acide cyanhydrique.

On peut, en effet, admettre qu'il y a tout d'abord fixation d'une molécule d'hydracide sur le pont d'oxygène et formation de la cyanhydrine:



qui perdant une molécule d'acide cyanhydrique, redonne la cétone initiale $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CHCl} - \text{R}$.

De plus, par chauffage de l'époxyde cyané:



avec une molécule d'aniline, nous avons obtenu un dé-

(9) SOMMIÈRE A. — Thèse Doctorat Université, Nancy, juillet 1932, p. 26 et 27.

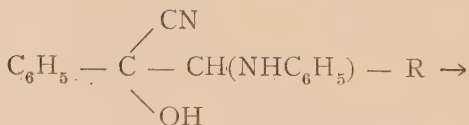
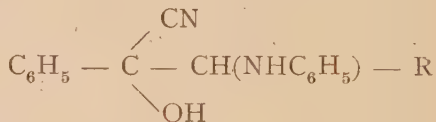
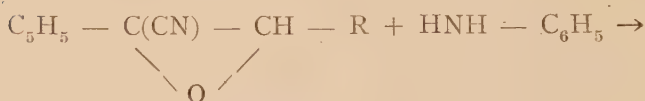
(1) RICHARD G. — Thèse Doctorat ès-sciences physiques, Nancy, 1936.

gagement d'acide cyanhydrique et la formation du composé:



dont l'identification a été faite par détermination de son point de fusion et de celui de son mélange avec le corps obtenu par action de l'aniline sur la cétone $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CHCl} - \text{R}$.

L'obtention de $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}(\text{NHC}_6\text{H}_5) - \text{R}$, s'interprète d'ailleurs aisément si l'on admet la formule proposée et cela conformément au schéma:



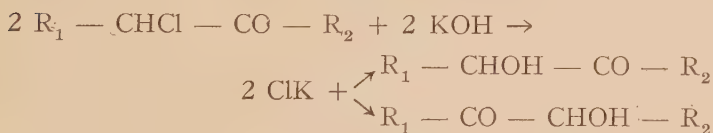
e) Action de la potasse en solution hydroalcoolique

La cétone chlorée $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CHCl} - \text{R}$ (en général 1/100 de molécule), diluée dans de l'alcool éthylique rigoureusement neutre, est additionnée d'un seul coup d'un excès connu d'une solution hydroalcoolique titrée de potasse.

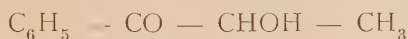
Dans cette réaction, il y a formation de chlorure de potassium, et la liqueur hydroalcoolique réduit énergiquement à froid le réactif cupro-alkalino-tartrique de FEHLING et la solution ammoniacale de nitrate d'argent, indiquant ainsi la formation probable d'une acyloïne.

Des recherches en cours et effectuées par G. RICHARD, semblent montrer que l'action, sur une cétone chlorée quelconque, $R_1 - CHCl - CO - R_2$, de la potasse en solution hydroalcoolique diluée, conduit, non pas au composé qui résulterait du remplacement pur et simple de l'atome de chlore par l'hydroxyle OH, mais à un mélange des deux cétols isomères:

$R_1 - CHOH - CO - R_2$ et $R_1 - CO - CHOH - R_2$
autrement dit que la réaction se traduirait par le schéma:



Cette anomalie est d'ailleurs facile à interpréter, si l'on admet la réalité des transpositions réciproques du méthyl-benzoylcarbinol,

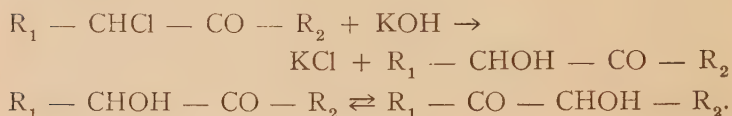


et du phénacétylcarbinol



La réaction se borne alors à une double décomposition

normale, et le cétoï formé se transpose en partie en son isomère:



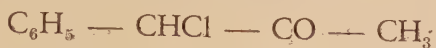
Si donc l'on définit la mobilité de l'halogène d'une cétone α -chlorée quelconque par un chiffre identique à celui qui exprime le nombre de molécules qui, pour 100 réagissantes, sont entrées en réaction (dans des conditions de temps et de température déterminées) et ont conduit au remplacement pur et simple de l'halogène (réaction normale de double décomposition), on voit que l'action de la potasse diluée sur une cétone α -chlorée, nous permet de nous rendre compte de la mobilité de son halogène.

Pour cela, nous avons opéré (au bout de temps variables et le mélange ayant été abandonné à des températures différentes, suivant les essais effectués), le titrage en retour de l'excès de potasse par addition d'acide sulfurique titré en présence de phénolphthaléine comme indicateur, ainsi que celui du chlorure alcalin formé, par la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD.

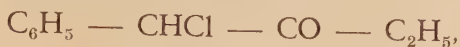
Il est à remarquer, que, si pour la détermination du pourcentage de cétone entrée en réaction, on s'adresse:

- a) au dosage en retour de l'excès de potasse;
- b) au dosage de chlorure de potassium formé, le chiffre que l'on déduit du second dosage est inférieur à celui que l'on peut déduire du premier, ce que nous expliquons en admettant une action ultérieure de la potasse sur le cétoï formé.

Nous avons étudié, par la même méthode, dans le cas de la chloro-1-phényl-1-propanone



et de la chloro-1-phényl-1-butanone-2,



la mobilité des halogènes de ces cétones, et, de tous les résultats obtenus, on peut tirer les conclusions suivantes: dans des conditions analogues de temps et de température:

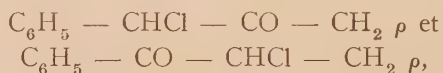
1) L'halogène du chloro-2-phényl-1-propanal et celui du chloro-2-phényl-1-butanal ont des mobilités identiques et faibles (à la température de 50° et au bout d'une heure, 50 % de la cétone $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CHCl} - \text{R}$ étant seulement entrés en réaction).

2) L'halogène de la chloro-1-phényl-1-propanone et celui de la chloro-1-phényl-1-butanone-2 possèdent eux aussi des mobilités identiques, mais fortes (à la température de 20° et au bout de cinq minutes 98 % déjà de cétone $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHCl} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{R}$ sont entrés en réaction).

3° Comparaison des réactivités des couples de cétones isomères : chloro-1-phényl-1-propanone et chloro-1-phényl-1-butanone-2.

Essais d'interprétation.

Nous exposerons les résultats de cette étude comparative, à l'aide d'un tableau, et nous indiquerons, pour chacun des deux groupes de cétones :

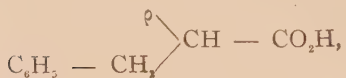


(avec $\rho^* = \text{H}$ ou CH_3), les composés obtenus dans les différentes actions envisagées, et, dans le cas de réactions anormales, nous signalerons d'une manière succincte les intermédiaires admis et le mécanisme invoqué, renvoyant pour les détails, soit à la thèse de G. RICHARD, soit aux pages précédentes de notre travail.

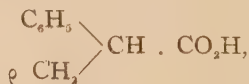


1° Action de la potasse sèche et pulvérisée

Réaction vive, se faisant avec dégagement de chaleur, et conduisant au sel de potassium de l'acide :



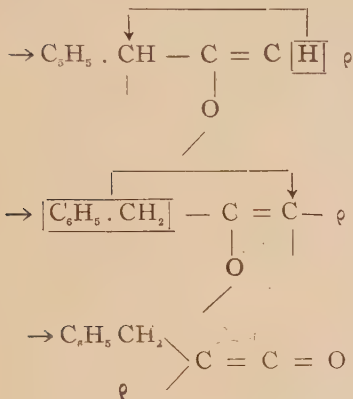
Réaction se faisant sans élévation sensible de température, et conduisant au sel de potassium de l'acide :



(*) Nous avons remplacé le radical R par l'autre $-\text{CH}_2\rho$, en raison de la nécessité qu'il y avait d'expliciter les hydrogènes pour l'exposé de certaines interprétations de réactions.

dont la formation s'interprète par l'intervention de l'énol:

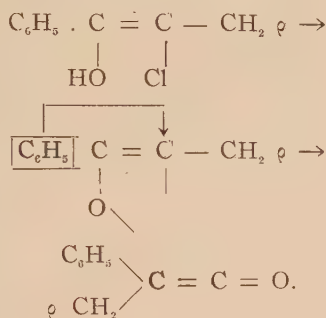
$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot C(OH) = CH\varphi$,
composé possédant la structure
des halogénures allyliques:
 $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot C(OH) = CH\varphi$



(Thèse Richard, p. 15.)

dont la formation s'interprète par l'intervention de l'énol,

$C_6H_5 \cdot C(OH) = CCl \cdot CH_2\varphi$
composé à allure d'un halogé-
nure vinylique:



(Voir ci-avant p. 17)

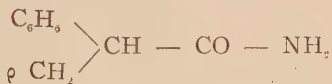
2° Action du gaz ammoniac

Elle conduit à la cétone ami-
née:

$C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot CH_2\varphi$,
la réaction est alors une double
décomposition normale.

(Voir ci-avant p. 19)

Elle conduit à l'amide:



et fait intervenir un mécanisme
identique à celui invoqué dans
l'action de la potasse sèche et
pulvérisée.

(Voir ci-avant p. 19)

3° Action du benzène en présence de chlorure d'aluminium

Réaction formant, avec d'excellents rendements, la cétone :



dérivant de

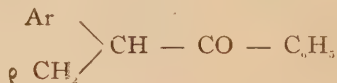
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$,
par remplacement pur et simple
de l'atome d'halogène par le
radical phényle.

(Thèse Richard, p. 25.)

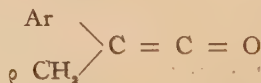
Réaction fournissant :

1° 90 % de la cétone initiale
non transformée;

2° Dans le cas général de
 $\text{Ar} - \text{CO} - \text{CHCl} - \text{CH}_2 \varphi$,
une faible quantité d'un pro-
duit anormal de condensation.



pouvant résulter de la fixation
sur le cétène

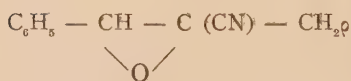


des éléments H et C_6H_5 d'une
molécule de benzène.

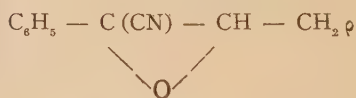
(Voir ci-avant p. 21)

4° Action du cyanure de potassium

Le produit obtenu :

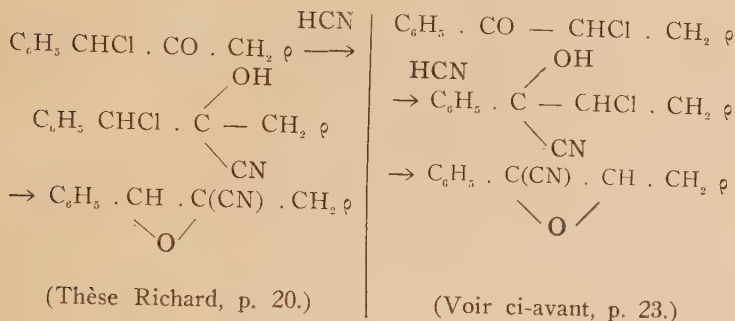


Le produit obtenu :



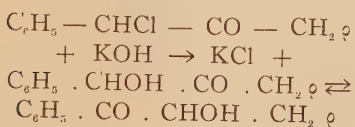
résulte d'une fixation d'acide cyanhydrique sur la fonction cé-

tone, suivie d'un départ d'une molécule d'acide chlorhydrique :



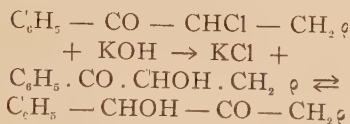
5° Action d'une solution hydroalcoolique de potasse

La réaction est une réaction normale de double décomposition, et conduit à une élimination de chlorure alcalin et à la production d'un cétol dont une partie se transpose d'ailleurs en un cétol isomère :



(Voir ci-avant, p. 26.)

La réaction se borne à une double décomposition normale, elle conduit à l'élimination de chlorure alcalin et à la formation de cétol, dont une partie se transpose en cétol isomère :



(Voir ci-avant, p. 26.)

Cette réaction nous montre de plus, par un titrage acidimétrique de la potasse n'ayant pas réagi, que si l'halogène des cétones $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHCl} - \text{CO} - \text{CH}_2 \varphi$ est très mobile, celui des cétones $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CHCl} - \text{CH}_2 \varphi$ l'est beaucoup moins.

De cette étude comparative, on peut tirer la conclusion que l'halogène des cétones



est beaucoup plus mobile que celui des cétones



C'est ainsi que, si, avec



l'action de la potasse est une réaction se faisant avec dégagement de chaleur, l'action du benzène en présence de chlorure d'aluminium a lieu avec d'excellents rendements et l'action de la potasse en solution hydroalcoolique montre qu'à la température ordinaire, au bout de cinq minutes, 98 % de ces cétones sont déjà entrés en réaction, par contre, dans le cas de $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CHCl} - \text{CH}_2 \text{ } \varphi$, l'action de la potasse se fait sans phénomène thermique, la réaction de FRIEDEL et CRAFTS a lieu avec de très mauvais rendements, et enfin l'action de la potasse en solution hydroalcoolique indique qu'à la température de 60° et au bout de 60 minutes, 50 % de la cétone seulement, sont entrés en réaction.

Il s'en suit alors, que l'on ne saurait attribuer au seul voisinage du carbonyle la mobilité particulière de l'halogène des cétones $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHCl} - \text{CO} - \text{CH}_2 \text{ } \varphi$. La question qui se pose alors est la suivante : dans une cétone α -chlorée quelconque, à quoi doit-on rapporter la plus ou moins grande mobilité de l'halogène?

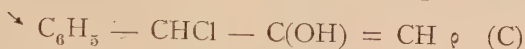
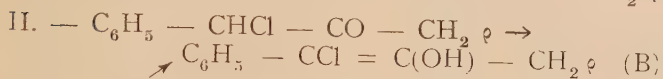
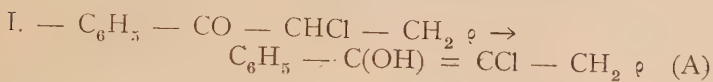
Si, dans le cas des cétones



un seul énoI $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(\text{OH}) = \text{CCl} - \text{CH}_2 \varphi$ (A) est possible, par contre dans celui des cétones



l'énolisation de la fonction cétone peut donner naissance à deux énoIs, B et C, suivant que l'hydrogène énoIisant est fourni par le carbone halogéné ou bien par le méthylène voisin de la fonction cétone.



C'est précisément à la formation possible de l'énoI (C), que G. RICHARD (6) attribue la grande mobilité de l'halogène des cétones II: cet énoI C possède en effet la structure d'un halogénure allylique,



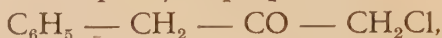
dont la mobilité de l'halogène est bien connue.

Pour étayer son hypothèse, G. RICHARD indique qu'on devra pouvoir observer, dans le cas de réactions où cet énoI (C) intervient réellement, des anomalies analogues à celles qui ont été signalées par Ch. PRÉVOST et A. KIRRMANN, dans leur « Essai d'une théorie ionique des réactions organiques » (10) et par Ch.

(6) RICHARD G. — *Bull. Soc. Chim. France*, (5), 1938, 5, 286.

(10) PRÉVOST Ch. et KIRRMANN A. — *Bull. Soc. Chim. France*, (4), 1931, 49, 217.

PRÉVOST et G. RICHARD dans l'action du magnésium sur les bromures d'allyle β -substitués (11). Et de fait G. RICHARD a montré que l'action, sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium de la chloro-1-phényl-1-propanone, $C_6H_5 - CHCl - CO - CH_3$ et de la chloro-3-phényl-1-propanone,



conduisait au même produit de condensation: la diphényl-1-1-propanone, $(C_6H_5)_2 CH - CO - CH_3$.

Considérons en effet l'énol

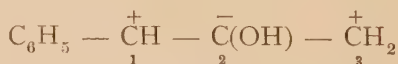


qui dérive de $C_6H_5 - CHCl - CO - CH_3$ et opposons lui un réactif susceptible d'ioniser l'atome d'halogène et de le remplacer par un phényle (réaction de FRIEDEL et CRAFTS).

L'ionisation de l'atome de chlore conduit à l'ion positif:



Mais la double liaison, que contient cet ion monopolaire, s'ouvre alors par induction et il se forme l'ion tripolaire:



sur lequel va se fixer le radical négatif $C_6H_5^-$.

La fixation peut se faire soit sur le pôle 1, soit sur le pôle 3; comme on obtient la diphényl-1-1-propanone, il s'en suit que c'est sur le pôle 1 que s'est fixé C_6H_5 et qu'une double liaison apparaît entre les car-

(11) PRÉVOST Ch. et RICHARD G. — *Bull. Soc. Chim. France*, (4), 1931, 49, 1.368.

bones 2 et 3 par neutralisation mutuelle des charges de signe contraire que portent ces deux atomes.

On est ainsi conduit à $(C_6H_5)_2 CH - C(OH) = CH_2$, forme énoïque de la cétone obtenue.

Si maintenant nous partons de l'énoï



dérivant de $C_6H_5 - CH_2 - CO - CH_2Cl$, l'ionisation de l'atome de chlore et celle, par induction, de la liaison éthylique, conduit à l'ion tripolaire:



identique à celui envisagé dans le cas précédent.

Le produit de condensation obtenu ne pourra être que la diphényl-1-1-propanone, puisqu'il s'agit de la fixation du même radical négatif C_6H_5 , sur le même ion tripolaire.

Dans le cas des cétones



le seul énoï possible $C_6H_5 - C(OH) = CCl - CH_2 \varphi$, contient un halogène vinylique et par conséquent peu mobile.

En résumé, nous avons montré que, dans leurs différentes actions, l'halogène des cétones



se montrait beaucoup moins mobile que celui des cétones $C_6H_5 - CHCl - CO - CH_2 \varphi$. Ceci s'explique, ainsi que l'a montré G. RICHARD, par le fait que l'énoïisation de la fonction cétone ne peut conduire,

dans le cas de $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CHCl} - \text{CH}_2$, qu'à la formation d'un halogénure de type vinylique, mais que, dans le cas de $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHCl} - \text{CO} - \text{CH}_2$, elle peut engendrer un halogénure de type allylique. La formation de cet halogénure allylique permet d'ailleurs une interprétation facile des réactions anormales des cétones de ce groupe (12).

(12) RICHARD G. — *Bull. Soc. Chim. France*, (5), 1936, 3, 2191.

PARTIE EXPERIMENTALE

1) Chloro-2-phényl-1-propanal $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CHCl} - \text{CH}_3$

a) Préparation

Préparation du phényl-1-propanal,



Cette cétone a été obtenue par deux méthodes:

1) *Action du chlorure de propionyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium anhydre.*

Dans un ballon, surmonté d'un réfrigérant ascendant, et contenant 1.000 grammes de benzène et 200 grammes de chlorure de propionyle,



nous avons projeté lentement du chlorure d'aluminium sec et finement pulvérisé, jusqu'au moment où l'addition de celui-ci n'a plus produit de dégagement gazeux sensible. Le tout a alors été porté au bain-marie, pendant une demi-heure, pour parachever la réaction. Au bout de ce temps, nous avons ajouté de la glace pilée, pour détruire le chlorure d'aluminium et ensuite de l'acide chlorhydrique pour dissoudre l'alumine formée.

La couche benzénique décantée, séchée sur sulfate de sodium anhydre et distillée, abandonne un liquide, qui a été soumis à une rectification dans le vide. Nous

avons ainsi obtenu, avec un rendement de 75 % environ, un composé possédant toutes les constantes du phényl-propanal (13).

$$\text{Eb}_{10\text{ m/m}} = 92^{\circ}\text{--}93^{\circ}, \quad n_{\text{D}}^{20^{\circ}} = 1,52912, \quad d_4^{20^{\circ}} = 1,0151.$$

2) *Passage d'un mélange d'acide benzoïque et d'acide propionique sur de la thorine portée à 420°.*

Suivant la méthode indiquée par SENDERENS (14), nous avons fait passer sur de l'oxyde de thorium ThO_2 , porté à la température de 420°, un mélange constitué par trois molécules d'acide propionique pour une molécule d'acide benzoïque.

Ce mélange, solide à la température ordinaire, est maintenu liquide à l'aide d'un bain-marie à 70°, entourant l'ampoule à brome qui le contient. La tige de l'ampoule à brome est recourbée à 120°, et se trouve maintenue à la température de 70°, par un enroulement résistant électrique, qui évite ainsi toute cristallisation à l'intérieur. Son extrémité effilée, s'engage dans un tube en verre peu fusible (verre Pyrex), long de 1 mètre et d'un diamètre de 1,5 à 2 centimètres, contenant 30 grammes environ d'oxyde de thorium disposé en traînée. Ce tube est chauffé, à l'aide d'un four électrique bien calorifugé, à la température de 420-450°, que l'on repère à l'aide d'un couple thermoélectrique.

Le produit catalysé est recueilli dans une fiole à vide, fermée par un bouchon de caoutchouc au travers duquel passe l'extrémité étirée du tube à catalyse, et

(13) AUWERS. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1912, 45, 996.

(14) SENDERENS. — *C. R.*, 1910, 150, 1.338.

dont la tubulure latérale permet de recueillir les gaz dégagés et d'en faire l'analyse.

Le produit obtenu est tout d'abord distillé dans le vide au bain d'eau, afin d'éliminer les composés volatils qu'il contient, et le résidu est soumis à une rectification. On obtient ainsi, avec des rendements de 75 à 80 %, le phényl-1-propanal, dont les constantes sont identiques à celles de celui qui est fourni par la réaction précédente.

Préparation du chloro-2-phényl-1-propanal,



Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant et contenant 400 grammes (3 molécules) de phényl-1-propanal, on laisse tomber goutte à goutte 485 grammes (3 molécules 6) de chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 . La réaction est assez vive et se fait avec dégagement de chaleur; lorsqu'elle est terminée, on porte le tout au bain-marie bouillant pendant une demi-heure. Le produit obtenu est alors distillé dans le vide, au bain d'eau, et le résidu fractionné conduit au chloro-2-phényl-1-propanal $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CHCl} - \text{CH}_3$, dont voici les constantes:

$$\begin{aligned} \text{Eb}_{10\text{ m/m}} &= 110^\circ\text{--}111^\circ, \quad n_{\text{D}}^{29^\circ} = 1,53202, \quad d_{4^\circ}^{29^\circ} = 1,1651, \\ \text{R M} &= 44,82, \quad \text{Th} = 45,04 \text{ (*)} \end{aligned}$$

(*) Pour le calcul du chiffre théorique de la réfraction moléculaire, nous nous sommes servis des chiffres des réfractions atomiques d'Eisenlohr.

Un dosage de chlore (**) et une combustion nous ont fourni les résultats suivants:

Substance: 0 gr. 2941; $\text{NO}_3\text{Ag N}/10 = 17$ cc. 7;
Cl % = 21,36; Th = 21,06.

Substance: 0 gr. 2743; $\text{CO}_2 = 0,6428$; $\text{H}_2\text{O} = 0,1335$;
C % = 63,90; H % 5,40;
Th C = 64,09; H = 5,34.

Ces chiffres sont en accord avec la formule globale $\text{C}_9\text{H}_9\text{OCl}$.

Préparation de la dichloro-1-1-phényl-1-propanone,
 $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CCl}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, et contenant 134 grammes de phényl-1-propanone, on laisse tomber lentement, à l'aide d'une ampoule à brome, 270 grammes de chlorure de sulfuryle: la réaction est vive. Quand elle est terminée, on ajoute, d'un seul coup, de nouveau 270 grammes de chlorure de sulfuryle et on porte au bain-marie pendant trois heures. Au bout de ce temps, le produit est distillé dans le vide, tout d'abord au bain d'eau, puis ensuite au bain d'huile, et on recueille tout ce qui passe entre 120° et 140° sous 12 mm.

Une seconde rectification fournit un liquide constitué par la dichloro-1-1-phényl-1-propanone



$\text{Eb}_{12\text{ mm}} = 130^\circ$, $n_D^{16,8} = 1,55462$, $d_4^{16,8} = 1,3072$
RM = 49,81, Th = 49,66

Un dosage d'halogène et une combustion ont fourni

(**) Ce dosage de chlore, ainsi que tous ceux qui suivent, a été effectué par la méthode de Baubigny et Chavannes (*C.R.*, 1904, 138, 85).

les chiffres suivants, qui sont compatibles avec la formule $C_9H_8OCl_2$.

Substance: 0 gr. 1834; NO_3Ag N/10 = 18 cc. 10;
Cl % = 35,03; Th = 34,97;

Substance: 0 gr. 2417; CO_2 = 0,4721; H_2O = 0,0900;
C % = 53,23; H % = 4,14;
Th. C = 53,20; H = 3,94.

Remarque

Au début de nos essais, nous avons tenté la préparation de la dichloro-1-1-phényl-1-propanone, par action, sur une molécule de phényl-1-propanone, de deux molécules seulement de chlorure de sulfuryle.

Nous avons isolé ainsi, un liquide bouillant à 119°-120° sous 12 mm., dont l'indice de réfraction par rapport à la raie D est, à 16°5, de 1,54681.

Un dosage de chlore nous a montré que le composé ainsi préparé n'était pas la dichloro-1-1-phényl-1-propanone, mais un mélange composé à parties à peu près égales de chloro-1-phényl-1-propanone et de dichloro-1-1-phényl-1-propanone.

Substance: 0,1748; NO_3Ag N/10 = 13,5 cc.; Cl % = 27,41.

Théorique, pour un mélange à parties égales de :



Action d'une solution aqueuse de carbonate de sodium sur la dichloro-1-1-phényl-1-propanone

100 grammes de cétone dichlorée ont été additionnés de 500 cc. d'oxyde d'éthyle, puis d'une solution de 100 grammes de carbonate neutre de sodium anhydre dans 500 cc. d'eau.

Le mélange réactionnel a été introduit dans un ballon à trois tubulures, dont l'une était traversée par le tube intérieur d'un réfrigérant ascendant, l'autre par la tige d'un agitateur rotatif et la troisième enfin par un thermomètre

Le tout a été porté au bain-marie, pendant quatre heures, en agitant sans cesse. Au bout de ce temps et après refroidissement, la couche éthérée a été décantée, puis séchée sur sulfate de sodium sec et le solvant a été distillé. Le résidu, constitué par un liquide jaune pâle, a été abandonné pendant plusieurs jours dans le vide phosphorique, et une partie a été soumise à une rectification sous pression réduite. Nous avons ainsi obtenu un liquide bouillant à 101°-102° sous 12 mm., dont voici les constantes:

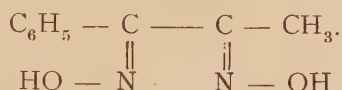
$$n_D^{16^\circ} = 1,53625, \quad d_4^{16^\circ} = 1,1091.$$

Ces constantes sont, à peu de choses près, celles qu'indique AUWERS (15) pour la phényl-1-propanal-1-one-2, $C_6H_5 - CO - CO - CH_3$ (méthyl-phényl-dicétone) et de plus les réactions suivantes montrent qu'il s'agit bien de cette dicétone.

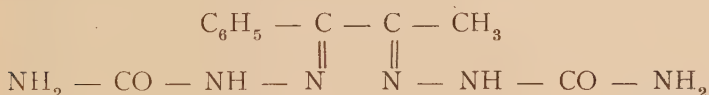
1) 1,50 gr. de dicétone, additionné de 50 cc. d'alcool à 90°, et d'une solution aqueuse de 2 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 3 grammes d'acétate de sodium, a été porté au bain-marie bouillant pendant une heure. L'alcool a ensuite été évaporé et le résidu a été extrait par de l'oxyde d'éthyle, qui, décanté et séché sur sulfate de sodium, a été distillé.

(15) AUWERS, — *Ber. dtsh Chem. Ges.*, 1918, 51, 1.122.

Nous avons ainsi obtenu un composé cristallisé qui, purifié par recristallisation dans l'alcool, fond à 239°, point de fusion indiqué par COLLET (16) pour la dioxime de la phényl-1-propanal-1-one-2:



2) 1,50 gr. de cette dicétone, additionné de 50 cc. d'alcool à 95° et d'une solution aqueuse de 3 grammes d'acétate de sodium et de 3 grammes de chlorhydrate de semi-carbazide, a été chauffé en tube scellé à 120°, pendant deux heures; après refroidissement l'alcool a été évaporé et le résidu extrait à l'oxyde d'éthyle, qui, après décantation et dessiccation sur sulfate de sodium sec, a été distillé. Le solide obtenu, recristallisé dans l'alcool à 50°, fond à 229°, point de fusion de la disemicarbazone de la phényl-1-propanal-1-one-2 (17):



Cette action d'une solution de carbonate de sodium sur une cétone dihalogénée semble constituer une bonne méthode de préparation des dicétones, dont le rendement peut atteindre jusqu'à 70 %.

Remarque

Le produit brut de cette réaction semble être, non pas la dicétone elle-même, mais son monohydrate

(16) COLLET. — *Bull. Soc. Chim. France*, (3), 1897, 17, 71.

(17) AUWERS. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1917, 50, 1612.

$C_6H_5 - C(OH)_2 - CO - CH_3$, car sa distillation sous la pression atmosphérique, après séjour de plusieurs jours dans le vide phosphorique, nous a fourni, dans les portions de tête, une quantité d'eau qui confirme cette hypothèse.

*Action du benzène
en présence de chlorure d'aluminium
sur la dichloro-1-1-phényl-1-propanone*

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant et contenant 1.000 grammes de benzène sec et 100 grammes de cétone dichlorée, nous avons projeté lentement 120 grammes de chlorure d'aluminium pulvérisé. La réaction est vive et le dégagement d'acide chlorhydrique abondant.

Après réaction, le mélange est versé sur de la glace pilée, le tout est additionné d'acide chlorhydrique dilué au 1/10 jusqu'à dissolution de l'alumine.

La couche benzénique est décantée, séchée sur sulfate de sodium sec et le solvant est distillé. On obtient, comme résidu, un solide qui, purifié par recristallisation dans l'alcool, fond à 83°-84°. C'est la triphényl-1-1-1-propanone, $(C_6H_5)_3 C - CO - CH_3$, dont c'est le point de fusion (18). D'ailleurs le mélange du composé obtenu et d'un échantillon de triphényl-1-1-1-propanone, préparé par une autre voie, ne présente aucune dépression du point de fusion.

(18) RICHARD G. — Thèse Doctorat ès-sciences physiques, Nancy, 1936, p. 73.

b) **Action de la potasse sèche et pulvérisée**

A 85 grammes de chloro-2-phényl-1-propanal, en solution dans 300 cc. d'oxyde d'éthyle anhydre, nous avons ajouté petit à petit 120 grammes de potasse sèche et finement pulvérisée. La réaction se fait sans grand dégagement de chaleur et, sur la fin, le tout se prend en une masse semi-fluide. Après un repos de quelques heures, le produit se sépare en deux phases:

La phase liquide est évaporée: elle abandonne un résidu à peu près insignifiant.

La phase solide est dissoute dans l'eau. La solution aqueuse filtrée, puis additionnée d'acide chlorhydrique dilué au 1/20, jusqu'à réaction acide, précipite un liquide, qui est extrait à l'éther. Ce dernier après évaporation, abandonne un résidu, qui, purifié par distillation dans le vide, nous a fourni une dizaine de grammes de phényl-2-propionoïque (acide α -phényl-propionique) $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CO}_2\text{H}$, bouillant à $132^\circ 5$, sous 10 mm.

Un dosage acidimétrique et le dosage du métal dans le sel d'argent nous ont fourni les résultats suivants:

Poids d'acide: 0 gr. 2214; $\text{NaOH N/10} = 14,9$ cc.;

PM = 148,9; Th = 150.

Poids de sel d'argent: 0,3116; $\text{CNSK N/10} = 12,1$ cc.;

Ag. % trouvé: 41,93; Ag % calculé: 42,02;

PM = 150,5; Th = 150.

c) Action du gaz ammoniac

1) Action du gaz ammoniac sur la chloro-1-phényl-1-propanone, $C_6H_5 - CHCl - CO - CH_3$.

Dans une solution de 45 grammes de cette cétone (environ 1/4 de molécule) dans 500 cc. de benzène sec, nous avons fait barboter un courant lent et sec de gaz ammoniac. La réaction se fait avec un dégagement de chaleur tel que l'on doit opérer dans un mélange réfrigérant. Le liquide ne tarde pas à précipiter du chlorure d'ammonium et à prendre, dès le début, une teinte jaune qui passe rapidement au brun. Lorsque le gaz ne se trouve plus absorbé, on en arrête le passage et on distille dans le vide, à la température du bain-marie bouillant. Le résidu est mis en solution dans du benzène anhydre, et dans cette solution on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec. On obtient ainsi un solide qui fond à 188°-189°, qui est le chlorhydrate de l'amino-1-phényl-1-propanone dont c'est le point de fusion (19).



2) Action du gaz ammoniac sur le chloro-2-phényl-1-propanal, $C_6H_5 - CO - CHCl - CH_3$

Dans une solution benzénique contenant 80 grammes de chloro-2-phényl-1-propanal pour 700 cc. de benzène sec, nous avons fait passer un courant lent de gaz ammoniac sec. La réaction se fait sans phénomène thermique sensible et il se forme, au bout d'un certain

(19) EMDE. — *Arch. d. Pharm.*, 1899, 237, 134 et 139.

temps, un précipité de chlorure d'ammonium qui, dans ce cas, est peu abondant. On arrête le courant de gaz ammoniac dès qu'il n'y a plus absorption. Après repos de quelques heures, le solvant est évaporé et abandonne un solide, qui, purifié par recristallisation dans l'alcool à 50°, fond à 92°. C'est l'amide $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CO} - \text{NH}_2$, de l'acide phényl-propionique, $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{COOH}$ (20). Son mélange avec la même amide obtenue par une autre voie n'a présenté aucune dépression du point de fusion.

d) **Action du benzène**
en présence de chlorure d'aluminium

Dans un mélange de 1.000 cc. de benzène et de 85 grammes de chloro-2-phényl-1-propanal, contenu dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, nous avons introduit 50 grammes de chlorure d'aluminium sec et pulvérisé. A froid, il ne se fait aucun dégagement gazeux sensible. On porte alors au bain-marie bouillant pendant 6 heures. Après refroidissement, on ajoute de la glace pilée, puis de l'acide chlorhydrique au 1/10, qui dissout l'alumine formée. La couche benzénique est décantée, puis séchée sur sulfate de sodium sec et enfin distillée. Le résidu liquide, soumis à une distillation fractionnée nous a donné:

a) 75 grammes environ d'un composé possédant toutes les constantes du chloro-2-phényl-1-propanal,

(20) JANSSEN. — *Liebigs Ann.*, 1889, 250, 136.

et dans lequel le dosage de l'halogène nous a fourni le résultat suivant:

Substance: 0,2917; $\text{NO}_3\text{Ag N/10} = 17,4$ cc.;
 $\text{Cl \%} = 21,17$; $\text{Th} = 21,06$.

b) Un solide, qui, purifié par recristallisation dans l'alcool, fond à 53° : le diphényl-1-2-propanal



dont c'est le point de fusion (21) et que, de plus, nous avons identifié par la préparation de son oxime.

Pour cela, 2 gr. 10 de cétone, additionnés de 50 cc. d'une solution hydroalcoolique (alcool à 50°) de 0 gr. 70 de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 1 gr. 40 d'acétate neutre de sodium cristallisé, ont été chauffés au bain-marie pendant une heure. Après refroidissement et évaporation de l'alcool, nous avons obtenu un composé, qui, purifié par recristallisation dans l'alcool à 50° , fond à 120° , point de fusion de l'oxime du diphényl-1-2-propanal (2).

e) Action du cyanure de potassium

85 grammes de chloro-2-phényl-1-propanal,



en solution dans 500 cc. d'oxyde d'éthyle, sont additionnés d'une solution de 120 grammes de cyanure de potassium dans 300 grammes d'eau et 60 grammes d'alcool à 95° . Le tout est mis à la machine à agiter

(21) MEYER. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1888, 21, 1, 298.

(2) HENRY. — *Chem. Zentralblatt*, 1900, 1, 1123.

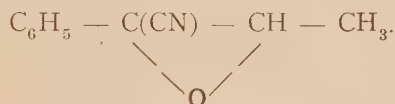
pendant 12 heures. Au bout de ce temps, la couche étherée est décantée, et la couche hydroalcoolique, diluée de son volume d'eau, est extraite, à deux reprises, par 200 cc. d'éther. Les liqueurs étherées sont rassemblées, séchées sur sulfate de sodium sec et le solvant est distillé au bain-marie électrique.

Le résidu liquide ainsi obtenu est alors soumis à une rectification dans le vide et fournit un composé bouillant à 121°-122° sous 11 mm. et dont voici les constantes:

$$d_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} = 1,0817 \quad n_D^{20^{\circ}} = 1,52016$$

$$\text{RM trouvée} = 44,69, \quad \text{Th} = 44,08$$

C'est le cyano-1-phényl-1-époxy-1-2-propane:



Une combustion et un dosage d'azote nous ont, en effet, donné des chiffres compatibles avec la formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}$.

Substance: 0,2731; $\text{CO}_2 = 0,7531$; $\text{H}_2\text{O} = 0,1413$;
 $\text{C} \% = 75,21$; $\text{H} \% = 5,75$;
 Th. $\text{C} = 75,47$; $\text{H} = 5,65$.

Substance: 0,3917; N humide = 30,8 cc.; $\text{H} = 748$ mm.;
 $t = 18^{\circ}5$; $\text{N} \% = 8,90$; Th. = 8,80.

Dans le but de voir si la formule proposée d'un nitrile-époxyde était vraisemblable, nous avons fait les deux réactions suivantes:

a) Nous étant assurés que le cyano-1-phényl-1-époxy - 1 - 2 - propane obtenu, était rigoureusement exempt de cétone chlorée, nous l'avons additionné de benzène sec, et, dans cette solution, nous avons fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec. Lorsque le gaz chlorhydrique ne se trouve plus absorbé, nous en avons arrêté le passage et nous avons agité le produit de la réaction avec une solution très diluée de potasse ou de soude. La couche benzénique, décantée, séchée, puis distillée, abandonne un liquide qui est constitué par du chloro-2-phényl-1-propanal, ainsi que l'indique le dosage de l'halogène que nous avons effectué:

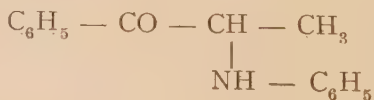
Substance: 0,3017; $\text{NO}_3\text{Ag N/10} = 18,1$ cc.;

Cl % = 21,29; Th. = 21,06.

Quant à la couche aqueuse, elle contient du cyanure alcalin, que l'on peut mettre en évidence par la réaction classique consistant en la formation de bleu de Prusse.

b) 4 grammes de ce nitrile-époxyde ont été chauffés avec 3 grammes de phénylamine dans un petit ballon, dont l'ouverture est munie d'un tube recourbé, plongeant dans une solution diluée de potasse ou de soude. Celle-ci a pour but de fixer l'acide cyanhydrique qui se dégage dans la réaction.

Au bout de 15 à 20 minutes, on arrête de chauffer et, après refroidissement, le résidu est extrait à l'oxyde d'éthyle. Celui-ci séché, puis distillé, abandonne un solide fondant à 98° , qui n'est autre que le phényl-amino-2-phényl-1-propanal:

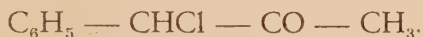


Le mélange du composé obtenu avec du phényl-amino-2-phényl-1-propanal préparé par action du chloro-2-phényl-1-propanal sur la phénylamine fond également à 98° (22).

f) Action d'une solution hydroalcoolique de potasse

Cette réaction a pour but, ainsi que nous l'avons signalé dans la partie théorique (p. 26), d'essayer de mesurer (du moins comparativement) la mobilité des halogènes:

a) de la chloro-1-phényl-propanone



b) du chloro-2-phényl-1-propanal



Pour ces deux cétones et dans les différents essais que nous avons faits, nous avons toujours suivi le même mode opératoire, qui est le suivant.

Dans un petit ballon, nous avons introduit: 1,68 gramme de cétone halogénée (correspondant à 1/100 de molécule), puis 500 cc. d'alcool à 90° rigoureusement neutre, 2 gouttes de phénol-phtaléine et enfin 20 cc. d'une solution normale de potasse. L'excès de potasse a alors été titré par de l'acide sulfurique normal, au bout des temps suivants:

1° Immédiatement après l'addition de potasse N;

(22) COLLET. — *Bull. Soc. Chim. France* (3), 1896, 152, 716

2° Au bout de 2 minutes, de 5 minutes, d'un quart d'heure, d'une demi-heure, d'une heure et enfin de 2 heures.

De plus chaque essai a été fait à la température de 20° et à la température du bain-marie bouillant.

Nous avons également titré le chlorure alcalin formé dans la réaction. Pour celà, la solution précédente ayant servi au titrage de l'excès de potasse est complétée à 100 cc. avec de l'eau distillée et 10 cc. de cette dilution sont additionnés de 2 cc. d'acide nitrique pur, de 12 cc. de solution N/10 de nitrate d'argent, et de 1 cc. de solution saturée d'alun de fer. L'excès de nitrate d'argent est titré en retour par le sulfocyanure de potassium N/10, suivant la méthode de Charpentier-Volhard.

TABLEAU

Voici les résultats auxquels nous sommes parvenus:

(Dans le tableau ci-dessous, les colonnes (a) indiquent
et les colonnes (b), ceux obtenus)

Temps	Température	0		2 m.	
		a	b	a	b
SO ₄ H ₂ N ajouté en retour (en cc.).	20	14,3	19,3	11,8	18,7
	50	11,6	18,9	10,4	17,7
KOH N utilisée (en cc.).	20	5,7	0,7	9,2	1,3
	50	8,4	1,1	9,6	2,3
SCNK N/10 en retour (en cc.).	20	6,3	12,3	2,9	10,8
	50	3,8	11	2,6	9,9
NO ₃ Ag N/10 utilisé (en cc.).	20	5,7	0,7	9,1	1,2
	50	8,2	1	9,4	2,1
% de cétone ayant réagi	20	57	7	91	12
	50	82	10	94	21

Les résultats contenus dans le tableau ci-dessus n'ont rien
de la mobilité de l'halogène des cétones

résultats obtenus avec $C_6H_5 - CHCl - CO - CH_3$
 (avec $C_6H_5 - CO - CHCl - CH_3$.)

5 m.		15 m.		30 m.		60 m.		120 m.	
a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
10,1	18,1	10	17,3	10	16,5	10	16,3	10	15,1
10	17,4	10	16,1	10	15,2	10	14,3	10	12,9
9,9	1,9	10	2,7	10	3,5	10	3,7	10	4,9
10	2,6	10	3,9	10	4,8	10	5,7	10	7,1
2,2	10,2	2	9,5	2	9	2	8,5	2	7,5
2	9,6	2	8,4	2	7,8	2	7	2	3,3
9,8	1,8	10	2,5	10	3	10	3,5	10	4,5
10	2,4	10	3,6	10	4,2	10	5	10	6,7
98	18	100	25	100	30	100	35	100	45
100	24	100	36	100	42	100	50	100	67

absolu, leur but est de permettre une étude comparative
 $C_6H_5 - CHCl - CO - CH_3$ et $C_6H_5 - CO - CHCl - CH_3$.

II) Chloro-2-phényl-1-butanal



a) Préparation

Préparation du phényl-1-butanal



Il a été préparé par deux méthodes:

1° *Action du benzène en présence de chlorure d'aluminium sur le chlorure de butyryle.*

C'est la méthode indiquée par BURCKER (23).

On projette 150 grammes de chlorure d'aluminium sec et pulvérisé dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant et contenant 110 grammes de chlorure de butyryle, en solution dans 800 grammes de benzène. La réaction terminée, le tout est porté au bain-marie pendant 30 minutes. Après refroidissement, le produit de la réaction est jeté sur de la glace pilée, puis additionné d'acide chlorhydrique au 1/10 jusqu'à dissolution de l'alumine formée.

La couche benzénique est alors décantée, puis séchée et distillée. Le résidu obtenu est soumis à une rectification qui nous a fourni un liquide possédant toutes les constantes du phényl-2-butanal (butyrophénone).

$$\text{Eb}_{12^{\text{m/m}}} = 108^{\circ}\text{--}109^{\circ}; \quad d_4^{15^{\circ}} = 0,9902; \quad n_D^{15^{\circ}} = 1,51821$$

(23) BURCKER. — *Ann. Chim.*, (5), 1882, 26, 467.

2° *Passage sur de la thorine portée à 420°, d'un mélange d'acide benzoïque et d'acide butyrique.*

Suivant la méthode indiquée par SENDERENS (24), nous avons fait passer, sur de la thorine portée à 420°, un mélange de 3 molécules d'acide butyrique et d'une molécule d'acide benzoïque.

Le dispositif de l'appareil à catalyse est identique à celui que nous avons décrit pour la préparation du phényl-1-propanal.

Le produit catalysé est distillé dans le vide, d'abord au bain d'eau pour entraîner les produits volatils, puis au bain de paraffine. Le liquide obtenu est soumis à une rectification dans un vide de 12 mm. On obtient ainsi un produit ayant toutes les constantes du phényl-1-butanal.

Préparation du chloro-2-phényl-1-butanal



En suivant un mode opératoire identique à celui décrit dans la préparation du chloro-2-phényl-1-propanal, nous avons fait agir, sur 350 grammes de phényl-1-butanal, 290 grammes de chlorure de sulfuryle.

Le produit ainsi obtenu est distillé dans le vide. Il nous a fourni un liquide jaune, lacrymogène, dont voici les constantes:

$$\text{Eb}_{12^{\text{m/m}}} = 123^{\circ}\text{--}124^{\circ}; \quad d_{4^{\circ}}^{18^{\circ}} = 1,1301; \quad n_{\text{D}}^{18^{\circ}} = 1,52317$$

$$\text{RM} = 49,34; \quad \text{Th} = 49,66.$$

(24) SENDERENS, — *Bull. Soc. Chim. France*, (4), 1910, 7, 653.

Un dosage de chlore et une combustion nous ont conduit aux résultats suivants, qui sont compatibles avec la formule $C_{10}H_{11}OCl$.

Substance: 0,3741; NO_3Ag N/10 = 20,6 cc.;

Cl % = 19,55; Th = 19,45.

Substance: 0,2117; CO_2 = 0,5102; H_2O = 0,1175;

C % = 65,71; H % = 6,17.

Th. C = 65,75; H = 6,02.

b) Action de la potasse sèche et pulvérisée

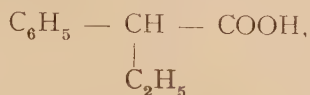
Dans un ballon contenant 90 grammes de chloro-2-phényl-1-butanal, $C_6H_5 - CO - CHCl - C_2H_5$, et 500 cc. d'oxyde d'éthyle anhydre, nous avons introduit lentement 120 grammes de potasse sèche et pulvérisée. La réaction s'est montrée peu violente et s'est faite sans élévation sensible de température, ainsi que l'indique un thermomètre dont le réservoir est plongé dans le mélange réactionnel.

Vers la fin de la réaction, le tout se prend en une masse semi-fluide et au bout de quelques heures de repos se sépare en deux phases:

La phase liquide n'a pas fourni, après évaporation de l'oxyde d'éthyle, de résidu sensible et suffisant pour en faire la détermination.

La phase solide est soluble dans l'eau. Sa solution aqueuse est additionnée d'acide chlorhydrique dilué au 1/20, jusqu'à réaction nettement acide au tournesol, puis est extraite à l'oxyde d'éthyle. Celui-ci, décanté, séché sur sulfate de sodium, puis évaporé, abandonne

un solide, qui après cristallisation dans l'alcool à 60°, fond à 42°: c'est le phényl-1-butanoïque:



dont c'est le point de fusion (25).

D'ailleurs, un dosage acidimétrique et un dosage du métal dans le sel d'argent nous ont fourni des résultats en accord avec la formule $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Poids d'acide: 0,3947; NaOH N/10 = 24,2 cc.;
PM = 163,09; Th = 164.

Poids du sel d'argent: 0,4317; SCNK N/10 = 16 cc.;
Ag % = 40,02; Th = 39,85.
PM = 162,71; Th = 164.

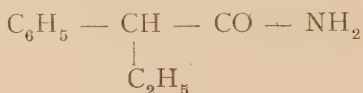
De plus, possédant au laboratoire un échantillon d'acide α -phényl-butyrique, nous avons déterminé le point de fusion de son mélange avec l'acide obtenu dans la réaction précédente: nous n'avons constaté aucune dépression de ce point de fusion.

c) Action du gaz ammoniac

Nous avons fait barboter un courant de gaz ammoniac soigneusement desséché dans une solution de 50 grammes de chloro-2-phényl-1-butanal dans 500 cc. de benzène sec. La réaction se fait sans grand dégagement de chaleur et au bout d'une heure, un précipité de chlorure d'ammonium commence à apparaître. On arrête le courant de gaz ammoniac dès qu'il ne se trouve

(25) NEURE. — *Ann.*, 1889, 250, 154.

plus absorbé. On laisse en repos pendant trois heures environ, et, au bout de ce temps, on filtre la solution benzénique afin d'en séparer le chlorure d'ammonium. Le filtrat est alors distillé, et le résidu solide est purifié par cristallisation dans de l'alcool à 60°. On obtient ainsi un composé fondant à 86°, qui est l'amide du phényl-1-butanoïque:



dont c'est le point de fusion (26).

Un dosage d'azote et une combustion ont fourni des chiffres qui sont en accord avec la formule $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$:

Substance: 0,2118; N humide = 16,2 cc.; H = 748 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$;
t = 18°; N % = 8,60; Th = 8,58.

Substance: 0,2742; CO_2 = 0,7351; H_2O = 0,1991;
C % = 73,12; H % = 8,06.
Th C % = 73,61; H % = 7,91.

d) Action du benzène en présence de chlorure d'aluminium

Dans un ballon, surmonté d'un réfrigérant ascendant, nous avons introduit 1.000 cc. de benzène sec et 90 grammes de chloro-2-phényl-1-butanal,



et à la solution obtenue, nous avons ajouté 50 grammes de chlorure d'aluminium anhydre.

(26) BAYER. — *Chem. Zentralblatt*, 1912, 2, 396.

A froid, il ne s'est fait aucun dégagement gazeux. Nous avons alors porté le tout au bain-marie bouillant, pendant 6 heures. Au bout de ce temps et après refroidissement, le produit de la réaction a été versé sur de la glace pilée, et additionné ensuite d'acide chlorhydrique dilué au 1/10, jusqu'à dissolution totale de l'alumine.

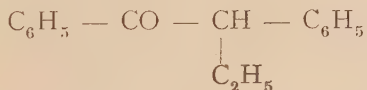
La couche benzénique décantée, séchée sur sulfate de sodium sec, a été distillée et le résidu obtenu a été fractionné dans le vide.

Ce fractionnement nous a fourni:

a) 80 grammes environ d'un produit liquide, jaune, possédant toutes les constantes du chloro-2-phényl-1-butanal, et dans lequel un dosage de chlore nous a donné les résultats suivants:

Substance: 0,3018; NO_3Ag N/10 = 16,2 cc.;
Cl % = 19,15; Th = 19,45

b) Un solide que nous avons purifié par cristallisation dans l'alcool méthylique, et qui fond à 56°. C'est le diphenyl-1-2-butanal:



dont c'est le point de fusion (27).

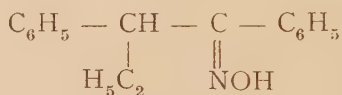
Nous avons également identifié la cétone obtenue, par préparation de son oxime et de sa semicarbazone, qui sont connues et dont nous avons déterminé le point de fusion.

(27) TIFFENEAU M. — *Bull. Soc. Chim. France*, (4), 1921, 29, 424.

1° *Oxime du diphényl-1-2-butanal*

Dans un petit ballon, nous avons introduit 2 grs. 10 de cétone, 50 cc. d'alcool à 90°, une solution aqueuse contenant 0 gr. 70 de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1 gr. 40 d'acétate neutre de sodium cristallisé.

Le tout a été porté au bain-marie bouillant, pendant une heure, et après refroidissement, l'alcool a été distillé. Le résidu, purifié par cristallisation dans l'alcool à 70°, fond à 129°-130°, ainsi que l'oxime du diphényl-1-2-butanal (28).

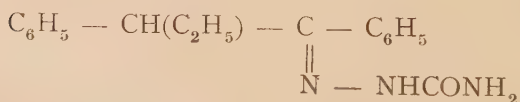


2° *Semicarbazone du diphényl-1-2-butanal*.

Sur 2 grs. 10 de cétone, additionnés de 50 cc. d'alcool à 90°, nous avons fait agir, pendant une heure à la température du bain-marie bouillant, 1 gr. 50 de chlorhydrate de semicarbazide et 1 gr. 50 d'acétate neutre de sodium en solution aqueuse.

La réaction terminée, l'alcool a été distillé, et le résidu extrait à l'éther. Celui-ci décanté, séché et distillé, fournit un solide, qui purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole, fond à 159°-160°.

C'est la semicarbazone du diphényl-1-2-butanal:



déjà préparée par OREKOW (29), qui indique, 158°-160° comme point de fusion de ce composé.

(28) MEYER et CELKERS. — *Ber. dtsh Ges.*, 1888, 21, 1.299.

(29) OREKOW. — *Bull. Soc. Chim. France*, (4), 1919, 25, 183.

e) **Action du cyanure de potassium**

A une solution de 90 grammes de chloro-2-phényl-1-butanal, dans 500 cc. d'oxyde d'éthyle, on ajoute 120 grammes de cyanure de potassium dissous dans un mélange de 300 grammes d'eau et de 60 grammes d'alcool à 95°. Le tout est introduit dans un flacon et porté à la machine à agiter pendant douze heures.

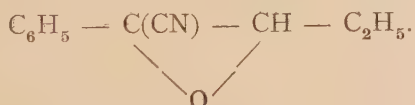
Au bout de ce temps, on décante la couche éthérée et on épuise, à deux reprises, la couche hydroalcoolique par 200 cc. d'oxyde d'éthyle. Les liqueurs éthérées sont rassemblées, lavées une fois à l'eau, puis séchées et distillées.

Le résidu obtenu est un liquide jaunâtre, que nous avons soumis à une rectification dans un vide de 10 mm.

Voici les constantes du produit isolé:

$$\text{Eb}_{10\text{ mm}} = 128^{\circ}5-129^{\circ}5; \quad n_D^{20^{\circ}} = 1,52180; \quad d_4^{20^{\circ}} = 1,0701; \\ \text{RM} = 49,29; \quad \text{Th} = 48,70.$$

C'est le cyano-1-époxy-1-2-phényl-1-butane:



Analyse:

Substance: 0,3001; N humide = 21,1 cc.; H = 756 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$;
t = 16°; N % = 8,15; Th = 8,09.

Substance: 0,2917; CO₂ = 0,8147; H₂O = 0,1783;
C % = 76,17; H % = 6,79.
Th: C % = 76,30; H % = 6,35.

Les chiffres fournis par les analyses précédentes sont donc compatibles avec la formule globale C₁₁H₁₀ ON,

mais de plus, les deux réactions suivantes sont en accord avec la formule développée proposée d'un nitrile-époxyde.

a) Nous avons fait barboter un courant de gaz chlorhydrique sec dans une solution benzénique de cyano-1-époxy-1-2-phényl-1-butane, rigoureusement exempt de composé chloré. Quand l'acide chlorhydrique n'est plus absorbé, on en arrête le passage et on agite la solution benzénique avec une solution alcaline diluée.

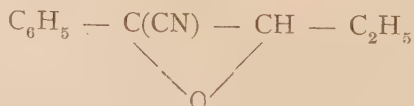
La couche benzénique, décantée, séchée, est distillée: le résidu est constitué par un liquide jaune, lacrymogène, ayant toutes les constantes du chloro-2-phényl-1-butanal. D'ailleurs, un dosage d'halogène n'a fait que confirmer cette hypothèse.

Substance: 0,2914; $\text{NO}_3\text{Ag N}/10 = 17,4$ cc.;

Cl % = 21,19; Th = 21,06.

La couche aqueuse, additionnée d'une solution de sulfate ferreux et perchlorure de fer, puis neutralisée par de l'acide chlorhydrique au 1/10, donne un précipité abondant de bleu de Prusse, ce qui indique la présence de cyanure alcalin.

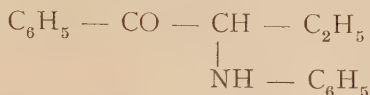
b) Dans un ballon, muni d'un tube coudé plongeant dans une solution alcaline diluée (afin de fixer l'acide cyanhydrique qui se dégage dans cette réaction), nous avons chauffé, pendant 20 minutes, un mélange de 5 grammes de:



et de 3 grammes d'aniline.

La réaction terminée, on laisse refroidir, puis on extrait le résidu par de l'oxyde d'éthyle. Celui-ci, séché, puis distillé, abandonne un solide, qui, purifié par cristallisation dans l'alcool à 50°, fond à 85°-86°.

C'est le phénylamino-2-phényl-1-butanal:



dont c'est le point de fusion (30).

D'ailleurs le mélange du composé obtenu dans la réaction précédente, avec du phénylamino-2-phényl-1-butanal préparé par action du chloro-2-phényl-1-butanal sur l'aniline, ne présente aucune dépression du point de fusion.

f) **Action de la potasse en solution hydroalcoolique**

Cette réaction a essentiellement pour but de faire l'étude comparative de la mobilité des halogènes:

a) De la chloro-1-phényl-1-butanone-2,



b) Du chloro-2-phényl-1-butanal,



Pour cela, dans un petit ballon, nous avons introduit successivement:

1 gr. 82 de cétone halogénée (1/100 de molécule);

50 cc. d'alcool à 90° rigoureusement neutre;

2 gouttes de phénolphtaléine;

20 cc. d'une solution normale de potasse.

(30) COLLET. — *Bull. Soc. Chim. France*, (3), 1896, 15, 1101.

L'excès de potasse a été titré, ainsi que nous l'avons déjà indiqué pour le cas de la chloro-1-phényl-1-propanone et du chloro-2-phényl-1-propanal, par de l'acide sulfurique normal, au bout des temps suivants:

1° Immédiatement après l'addition de potasse;

2° Au bout de deux minutes, de cinq minutes, d'un quart-d'heure, d'une demi-heure, d'une heure et enfin de deux heures.

De plus, nous avons titré le chlorure alcalin formé dans la réaction, en suivant un mode opératoire identique à celui que nous avons utilisé dans l'étude comparative de la mobilité de l'halogène de la chloro-1-phényl-1-propanone et du chloro-2-phényl-1-propanal.

La solution ayant servi au titrage de l'excès de potasse est complétée à 100 cc. Puis 10 cc. de cette solution sont additionnés de 2 cc. d'acide nitrique pur, de 12 cc. de solution N/10 de $\text{NO}_3 \text{ Ag}$ et de 1 cc. de solution saturée d'alun de fer. On titre l'excès de nitrate d'argent par la solution N/10 de sulfocyanure de potassium.

TABLEAU

TABIEAU

Voici les résultats auxquels nous sommes parvenus:

(Dans le tableau ci-dessous, les colonnes (a) indiquent les résultats obtenus à 0° et les colonnes (b) ceux obtenus à 2°)

Temps	Température	0		2	
		a	b	a	b
SO ₄ H ₂ N ajouté en retour (en cc.).	20	14,2	18,9	10,6	18,6
	50	11,7	18,9	10,4	17,7
KOH N utilisée (en cc.)	20	5,8	1,1	9,4	1,4
	50	8,3	1,1	9,6	2,3
SCNK N/10 ajouté en retour (en cc.).	20	6,3	11,2	2,8	10,8
	50	3,9	11	2,5	9,8
NO ₃ Ag N/10 utilisé (en cc.).	20	5,7	0,8	9,2	1,2
	50	8,1	1	9,5	2,2
% de cétone ayant réagi	20	57	8	92	12
	50	81	10	95	22

résultats obtenus avec $C_6H_5 - CHCl - CO - C_2H_5$
 avec $C_6H_5 - CO - CHCl - C_2H_5$.)

5		15		30		60		120	
a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
10	17,9	9,8	17,1	9,6	16,6	9,5	16,1	9,4	15,5
9,8	17,2	9,6	16,4	9,4	15,3	9,3	15,1	9,3	12,9
10	2,1	10,2	2,9	10,4	3,4	10,5	3,9	10,6	4,5
10,2	2,8	10,4	3,6	10,6	4,7	10,7	4,9	10,7	7,1
2,2	10,1	2	9,3	2	8,9	2	8,3	2	7,7
2,1	9,4	2	8,8	2	8	2	7,3	2	5,2
9,8	1,9	10	2,7	10	3,1	10	3,7	10	4,3
9,9	2,6	10	3,2	10	4	10	4,7	10	6,8
95	19	100	37	100	31	100	37	100	43
99	26	100	32	100	40	100	47	100	68

CONCLUSION

Au cours du travail que nous venons d'exposer, nous avons indiqué la préparation de deux cétones chlorées nouvelles, le chloro-2-phényl-1-propanal, $C_6H_5 - CO - CHCl - CH_3$, et le chloro-2-phényl-1-butanal, $C_6H_5 - CO - CHCl - C_2H_5$, sur lesquelles nous avons fait agir différents réactifs: la potasse pulvérisée, le gaz ammoniac, le benzène en présence de chlorure d'aluminium, le cyanure de potassium et la potasse en solution hydroalcoolique.

A cette occasion, nous avons fait l'étude comparative des résultats ainsi obtenus et de ceux que fournit l'action des mêmes réactifs sur deux cétones chlorées isomères des nôtres, la chloro-1-phényl-1-propanone, $C_6H_5 - CHCl - CO - CH_3$ et la chloro-1-phényl-1-butanone-2, $C_6H_5 - CHCl - CO - C_2H_5$, dans lesquelles l'halogène se trouve en α de la fonction cétone et en α d'un phényle. De cette étude, il résulte que l'halogène des cétones de la forme



est beaucoup plus mobile que celui des cétones de la forme $Ar - CO - CHCl - CH_2R$. Autrement dit, il ne suffit pas qu'un halogène soit situé en α d'une fonction cétone pour que sa mobilité soit augmentée, il faut, en outre, qu'il y ait possibilité d'énolisation du

carbonyle avec un hydrogène fourni par un méthylène voisin et non par le carbone halogéné.

C'est d'ailleurs en admettant la formation intermédiaire de tels composés, qu'il nous a été facile d'interpréter les réactions anormales des cétones α -halogénées.

Tableau des corps nouveaux et de leurs constantes.

Formules	E _b	n _D	d ₄ ^o	R. M	Th.
C ₆ H ₅ . CO . CHCl . CH ₃	110°-111° s. 10 m/m	1,53202 ²⁹	1,1651 ²⁹	44,82	45,04
C ₆ H ₅ . CCl ₂ . CO . CH ₃	130° s. 12 m/m	1,55462 ¹⁶	1,3072 ¹⁶	49,81	49,66
C ₆ H ₅ . C(CN) . CH . CH ₃ 	121°-122° s. 11 m/m	1,52016 ²⁰	1,0817 ²⁰	44,69	44,08
C ₆ H ₅ . CO . CHCl . C ₂ H ₅	123°-124° s. 12 m/m	1,52317 ¹⁸	1,1301 ¹⁸	49,34	49,66
C ₆ H ₅ . C(CN) . CH . C ₂ H ₅ 	128°5-129°5 s. 10 m/m	1,52180 ²⁰	1,0701 ²⁰	49,29	48,70

VU ET APPROUVÉ

Nancy, le 23 mai 1938

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,

P. PASTUREAU.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER:

Nancy, le 23 mai 1938

Le Recteur de l'Académie,

L. BRUNTZ.

Président du Conseil de l'Université.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. RICHARD (G.). — Thèse doctorat ès-sciences physiques, Nancy, 1936.
2. HENRY. — *Chem. Zentralblatt*, 1900, 1, 1.123.
3. RICHARD (G.). — Thèse doctorat ès-sciences physiques, Nancy, 1936, p. 11.
4. RICHARD (G.). — *Bull. Soc. Chim. France*, (5), 1936, 3, 2.190.
5. TIFFENEAU (M.). — *Bull. Soc. Chim. France*, (4), 1931, 49, 1.692.
6. RICHARD (G.). — *Bull. Soc. Chim. France*, (5), 1938, 5, 286.
7. KIRRMANN (A.). — *Ann. Chim.*, (10), 1929, 11, 223.
8. FAVREL (G.) et PRÉVOST (Ch.). — *Bull. Soc. Chim. France*, (4), 1931, 49, 243.
9. SOMMIÈRE (A.). — Thèse doctorat Université, Nancy, juillet 1932, p. 26 et 27.
10. PRÉVOST (Ch.) et KIRRMANN (A.). — *Bull. Soc. Chim. France*, (4), 1931, 49, 217.
11. PRÉVOST (Ch.) et RICHARD (G.). — *Bull. Soc. Chim. France*, (4), 1931, 49, 1.368.
12. RICHARD (G.). — *Bull. Soc. Chim. France*, (5), 1936, 3, 2.191.
13. AUWERS. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1912, 45, 996.
14. SENDERENS. — *C. R.*, 1910, 150, 1.338.
15. AUWERS. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1918, 51, 1.122.
16. COLLET. — *Bull. Soc. Chim. France*, (3), 1897, 17, 71.
17. AUWERS. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1917, 50, 1.612.
18. RICHARD (G.). — Thèse doctorat ès-sciences physiques, Nancy, 1936, p. 73.
19. EMDE. — *Arch. d. Pharm.*, 1899, 237, 134 et 139.
20. JANSSEN. — *Liebigs Ann.*, 1889, 250, 136.
21. MEYER. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1888, 21, 1.298.
22. COLLET. — *Bull. Soc. Chim. France*, (3), 1896, 152, 716.

23. BURCKER. — *Ann. Chim.*, (5), 1882, 26, 467.
 24. SENDERENS. — *Bull. Soc. Chim. France*, (4), 1910, 7, 653.
 25. NEURE. — *Ann.*, 1889, 250, 154.
 26. BAYER. — *Chem. Zentralblatt*, 1912, 2, 396.
 27. TIFFENEAU (M.). — *Bull. Soc. Chim. France*, (4), 1921, 29, 424.
 28. MEYER et ELKERS. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1888, 21, 1299.
 29. OREKOW. — *Bull. Soc. Chim. France*, (4), 1919, 25, 183.
 30. COLLET. — *Bull. Soc. Chim. France*, (3), 1896, 15 1.101.
-

TABLE DES MATIÈRES

PARTIE THEORIQUE

Préparation des cétones α -chlorées.....	15
Action de la potasse sèche et pulvérisée.....	17
Action du gaz ammoniac.....	19
Action du benzène en présence de chlorure d'aluminium.	21
Action du cyanure de potassium.....	23
Action de la potasse en solution hydroalcoolique.....	26
Comparaison des réactivités des couples de cétones isomères chloro-1-phényl-1-propanone et chloro-1-phényl-1-butanone-2	30
Préparation de la dichloro-1-1-phényl-1-propanone	16

PARTIE EXPERIMENTALE

Chloro-2-phényl-1-propanal:

Préparation	39
Action de la potasse sèche et pulvérisée.....	47
Action du gaz ammoniac.....	48
Action du benzène en présence de chlorure d'aluminium.	49
Action du cyanure de potassium.....	50
Action d'une solution hydroalcoolique de potasse.....	53

Dichloro-1-1-phényl-1-propanone:

Préparation	42
Action d'une solution aqueuse de carbonate de sodium...	43
Action du benzène en présence de chlorure d'aluminium.	46

Chloro-2-phényl-1-butanal:

Préparation	58
Action de la potasse sèche et pulvérisée	60
Action du gaz ammoniac	61
Action du benzène en présence de chlorure d'aluminium	62
Action du cyanure de potassium	65
Action de la potasse en solution hydroalcoolique	67
CONCLUSION	73
TABLEAU DES CORPS NOUVEAUX ET DE LEURS CONSTANTES	75
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	77
